

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294236

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

H01M 4/32

H01M 4/62

(21)Application number : 11-099834

(71)Applicant : KIYOKAWA MEKKI KOGYO KK

(22)Date of filing : 07.04.1999

(72)Inventor : KIYOKAWA TADASHI
KIYOKAWA HAJIME
TAKASHIMA MASAYUKI
MATSUMURA YUICHI

(54) NICKEL ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel electrode with which a high energy density and a high output density are available.

SOLUTION: This nickel electrode contains nickel hydroxide powder whose surface is coated with a metal plating coat containing fine thermoplastic resin particles. The plating coat is porous and allows molecules of water and hydroxide ions to diffuse into it. The electrode is made by press molding the nickel hydroxide powder whose surface is coated with the metal plating coat containing the fine thermoplastic resin particles, at a temperature under a thermal cracking temperature of the thermoplastic resin, or by filling an electrode substrate with a paste of the nickel hydroxide powder having the metal plating coat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-294236
(P2000-294236A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M	4/52	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/32		5 H 0 1 6
	4/62		C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-99834

(22) 出願日 平成11年4月7日 (1999. 4. 7)

(71) 出願人 390036364
清川メッキ工業株式会社
福井市和田中1丁目414番地

(72) 発明者 清川 忠
福井市和田中1丁目404番地

(72) 発明者 清川 肇
福井市和田中1丁目404番地

(72) 発明者 高島 正之
福井市経田1丁目105-3

(72) 発明者 松村 勇一
福井市和田中1丁目1518 コーポ青山101

(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で高出力密度のニッケル電極を提供する。

【解決手段】 表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を含むニッケル電極で、メッキ被膜は水分子および水酸化物イオンの拡散を許容する多孔質被膜である。表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型するか、金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末のペーストを電極基板に充填して電極を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を含むことを特徴とするニッケル電極。

【請求項 2】 前記メッキ被膜が水分子および水酸化物イオンの拡散を許容する多孔質被膜である請求項 1 記載のニッケル電極。

【請求項 3】 前記メッキ被膜量が水酸化ニッケル量の 20 重量%以下である請求項 1 記載のニッケル電極。

【請求項 4】 前記金属メッキ被膜が Ni、Co、Ni-Co、Ni-P、Ni-B、Co-P および Co-B からなる群より選ばれる請求項 1 記載のニッケル電極。

【請求項 5】 前記可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ABS 樹脂、ポリアミド、ポリスルホン、AS 樹脂、ポリスチレン、塩化ビニリデン樹脂、ポリフェニレンエーテル、メチルペンテン樹脂、およびメタクリル酸樹脂からなる群より選ばれる請求項 1 記載のニッケル電極。

【請求項 6】 表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより、前記水酸化ニッケル粉末が前記熱可塑性樹脂により結合された多孔体を得ることを特徴とするニッケル電極の製造方法。

【請求項 7】 表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を金属支持体の片面または両面に配し、前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより、前記水酸化ニッケル粉末が前記熱可塑性樹脂により結合され、かつ前記金属支持体を一体に結合した多孔体を得ることを特徴とするニッケル電極の製造方法。

【請求項 8】 前記メッキ被膜が水分子および水酸化物イオンの拡散を許容する多孔質被膜である請求項 6 または 7 記載のニッケル電極の製造方法。

【請求項 9】 前記メッキ被膜量が水酸化ニッケル量の 20 重量%以下である請求項 6 または 7 記載のニッケル電極の製造方法。

【請求項 10】 前記金属メッキ被膜が Ni、Co、Ni-P、Ni-B、Co-P、および Co-B からなる群より選ばれる請求項 6 または 7 記載のニッケル電極の製造方法。

【請求項 11】 前記可塑性樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ABS 樹脂、ポリアミド、ポリスルホン、AS 樹脂、ポリスチレン、塩化ビニリデン樹脂、ポリフェニレンエーテル、メチルペンテン樹脂、およびメタクリル酸樹脂からなる群より選ばれる請求項 6 または 7 記載のニッケル電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ二次電池

用のニッケル電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ニッケル電極は、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素化物電池をはじめ、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・鉄電池など多くのアルカリ電池に共通の正極として用いられている。このうち、近年、急速に発展してきたニッケル・水素化物電池は、携帯電話などの小型ポータブル機器用から大型電気自動車用まで多種の電源として使用されている。従来の焼結式水酸化ニッケル電極は、カルボニルニッケルをパンチングメタル上に焼結させた三次元多孔体基板に、ニッケル塩溶液を含浸させて化学的または電気化学的に水酸化ニッケルに変換する方法がとられてきた。しかし、焼結式三次元多孔体基板の多孔度が約 80% であることからエネルギー密度が低くなること、製造工程が複雑であることなどの問題があった。一方、ペースト式ニッケル電極は、水酸化ニッケル粉末とコバルト化合物の粉末などを混合したものか、もしくは、水酸化ニッケル表面にコバルト化合物をコーティングした粉末を多孔度が 95% 以上の三次元多孔体基板に充填して作製される。これにより、高エネルギー密度の電極が得られるようになった。しかし、高率放電特性は焼結式ニッケル電極よりも低い。電気自動車用途などの電池においては、さらなる高エネルギー密度化、高出力密度化が要求されているのに加えて、コバルト化合物使用などによるコスト高が問題となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ペースト式電極、焼結式電極のそれぞれの長所である高エネルギー密度、高出力密度特性を兼ね備え、さらに低コストタイプの水酸化ニッケル粉末を用いたニッケル電極を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のニッケル電極は、表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を含むことを特徴とする。本発明は、表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより多孔性のニッケル電極を得るものである。また、本発明は、前記表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を用いて作製するペースト式電極にも関する。水酸化ニッケルは、本来絶縁性物質であるが、本発明においては導電性を確保するためにその表面に金属メッキを施し、成型性を高めるために金属メッキ被膜が熱可塑性樹脂の微粒子を包含している。

【0005】 従って、本発明によれば、表面に熱可塑性

樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより多孔性の水酸化ニッケル電極を得ることができる。また、前記表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を用いてペースト式電極を作製することもできる。前記金属メッキ被膜は、水分子及び水酸化物イオンの拡散を許容する多孔質被膜である。多孔質被膜であれば、充電反応または放電反応に必要な物質種またはイオン種を水酸化ニッケル粒子表面または内部に供給する際の妨げにはならない。また、前記金属メッキ被膜は、エネルギー密度を低下させないため、水酸化ニッケル量に対し20重量%以下、好ましくは5~17%が適当である。

【0006】本発明は、表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより、前記水酸化ニッケル粉末が前記熱可塑性樹脂により結合された多孔体を得るニッケル電極の製造方法を提供する。さらに、本発明は、表面に熱可塑性樹脂の微粒子を包含した金属メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末を金属支持体の片面または両面に配し、前記熱可塑性樹脂の熱分解温度未満の温度下で加圧成型することにより、前記水酸化ニッケル粉末が前記熱可塑性樹脂により結合され、かつ前記金属支持体を一体に結合した多孔体を得るニッケル電極の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】水酸化ニッケル粉末を被覆するメッキ被膜の金属としては、Ni、Co、Ni-Co、Ni-P、Ni-B、Co-PおよびCo-Bからなる群より選んだものが好適に用いられる。メッキ被膜の膜厚は、0.01~50μm、好ましくは1~10μmが適当である。前記メッキ被膜に包含させる可塑性樹脂粉末としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリスルホン、AS樹脂、ポリスチレン、塩化ビニルビデン樹脂、ポリフェニレンエーテル、メチルペンテン樹脂、およびメタクリル酸樹脂からなる群より選ばれる樹脂の粒子が適当である。樹脂粒子の粒径は、0.01~50μm、好ましくは1~5μmが適当である。

【0008】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0009】固溶体添加量が水酸化亜鉛6重量%、水酸化コバルト7重量%の球状水酸化ニッケル粉末粒子を用意し、以下に示す方法で無電解複合ニッケルメッキした。まず、前記球状水酸化ニッケル粉末粒子100gをイオン交換水で洗浄した後、奥野製薬株式会社製OP-113の名で販売されている脱脂剤の水溶液(60g/l)からなる浴に60℃で10分間浸漬し、次いで水洗する脱脂工程を行った。次に、30g/lの塩化第一ス

ズおよび15ml/lの塩酸を含むセンシタイザー液に脱脂後の水酸化ニッケル粒子を25℃で3分間浸漬した後に水洗する工程と、0.2g/lの塩化パラジウムおよび4ml/lの塩酸を含むアクチベーター液に水酸化ニッケル粒子を25℃で3分間浸漬した後に水洗する活性化処理工程を行った。この活性化処理工程は2回繰り返した。

【0010】次に、80℃の20g/lのグリシンと3g/lの粒径0.3μmのポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEで表す)粒子と界面活性剤とを含む混合液1リットル中に活性化処理後の水酸化ニッケル粒子を投入して分散させた。この分散液を攪拌しながら、300g/lの硫酸ニッケル水溶液159mlと、282g/lの次亜リン酸ナトリウムと150g/lの水酸化ナトリウムを含む混合水溶液159mlをそれぞれ10ml/分の滴下速度で添加した。水素ガスの発生が終了するまで攪拌を続けた後、水洗、濾過、乾燥して、Ni-PTFE複合メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末試料を得た。なお、濾液は無色であったので、供給したニッケルイオンは全て水酸化ニッケル粒子表面に還元析出された。

【0011】このようにして得た試料の一部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、水酸化ニッケル粒子はPTFEを包含した金属ニッケル皮膜で覆われていることがわかった。メッキ皮膜は水酸化ニッケル粒子全体を覆うのではなく、部分的に水酸化ニッケル粒子の表面が見える箇所が観察された。このような部分が存在するために、水分子や水酸化物イオンの水酸化ニッケル粒子への拡散が可能となる。また、ICPによるメッキ量分析の結果、メッキ量は水酸化ニッケルの10.8重量%相当であることがわかった。さらに、メッキ被膜には、ニッケルの他にリンが存在することが確認された。

【0012】次に、得られたNi-PTFE複合メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末試料1.5gを厚さ0.06mmのパンチングメタル(穴あきの鉄板にニッケルメッキしたもの)集電基板の両側に配し、200℃において400kg/cm²の成型圧で加圧成型し、直径23mm、厚さ1mmの成型体を得た。この成型体をニッケル網で包み込んで周囲をスポット溶接し、ニッケルのリード線を設けてニッケル電極を得た。これを電極Aとする。次に、複合メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末試料の代わりに、同じ固溶体組成のメッキをしていない水酸化ニッケル粉末試料を用いること以外は電極Aと同様の方法でニッケル電極を作製した。これを比較電極Bとする。さらに、比較電極Bで用いた水酸化ニッケル粉末試料に、一酸化コバルト粉末を10重量%混合、分散させた試料を用いること、および加圧成型を常温で行うこと以外は電極Aと同様の方法でニッケル電極を作製した(高温で加圧すると一酸化コバルトが酸化されて四酸化コバルトに変化してしまうため)。これを

比較電極Cとする。電極A、比較電極Bおよび比較電極Cの成型体の多孔度は、いずれも約30%であった。

【0013】また、Ni-PTFE複合メッキ被膜を有する水酸化ニッケル粉末試料に増粘剤を加えてペースト状にし、三次元多孔体基板に充填して乾燥、プレスしてニッケル電極を得た。これを電極Dとする。さらに、比較電極Bで用いた水酸化ニッケル粉末試料に一酸化コバルト粉末を10重量%混合、分散させた試料を用いること以外は電極Dと同様の方法でニッケル電極を作製した。これを従来電極Eとする。

* 10

	放電容量(mAh/g)	放電容量(mAh/cm ³)	活物質利用率(%)
電極A	219	920	112
電極B	66	276	30
電極C	187	874	95
電極D	208	724	115
電極E	181	630	100

【0016】表1から明らかなとおり、比較電極B以外は、電極重量および電極体積あたりの放電容量が従来電極Eよりも向上した。これは活物質利用率による影響が大きい。活物質利用率とは、放電容量の実測値と計算値の比を表したものである。本発明による電極Aおよび電極Dは、活物質利用率が向上したため、電極重量および電極体積あたりの放電容量が増大した。また、比較電極Cは、活物質利用率の向上は見られなかったが、電極に三次元多孔体を用いていないので、見かけの電極重量および電極体積あたりの放電容量が増大した。本発明の電極Aが最大容量を示しているのは、これらの相乗効果による。一方、比較電極Bは、金属メッキ被膜やコバルト化合物が存在しないので、反応性が悪くなり、活物質利用率が極端に低下した。

【0017】次に、前記開放型電池を用いて高率放電試験を行った。放電のレートは1C~20Cまでさまざまに行った。それぞれの放電レートにおいて、放電開始から10秒目の電池電圧を測定し、横軸に放電レート、縦軸に電池電圧をプロットした結果を図1に示す。図1から明らかなとおり、本発明による電極Aおよび電極Dは、良好な導電性ネットワークを持つため、従来電極Eに比べ優れた高率放電特性を示した。比較電極Bは、導電性ネットワークを全く持たないので、粒子間接触抵抗が大きく、いずれの放電レートでも大きな電圧降下を示した。また、比較電極Cは、コバルト化合物からなる導電性ネットワークを持つが、ニッケルの三次元多孔体を

* 【0014】これらの電極と水素吸蔵合金電極を組み合わせ、開放型電池を作製し、20℃で充放電試験を行った。充電は0.1Cで150%、放電は0.2Cで終止電圧を1.0Vとし、充放電を10サイクル行った。いずれの電極も放電容量が安定したので、10サイクル目の電極重量および電極体積あたりの放電容量と活物質利用率を表1に示す。

【0015】

【表1】

用いていないので、大電流放電時には導電性が不十分となるため、電圧降下が著しくなる。

【0018】図2に15C放電時の放電曲線を示す。終止電圧は0.8Vとした。従来電極Eの28秒(利用率11.7%)に対し、本発明の電極Aは52秒(利用率21.7%)、電極Dは62秒(利用率25.8%)の放電が可能であった。終止電圧を0.8Vより低く設定すれば、さらに大きな放電容量を得ることもできる。特に、電極Aにおいては、個々の水酸化ニッケル粒子表面に備えた導電性金属メッキ被膜が大電流に耐えうる三次元的な導電性ネットワークを形成しているので、高価な三次元多孔体、コバルト化合物などの材料を用いる必要がなく、大幅なコスト削減効果も兼ね備えている。

【0019】

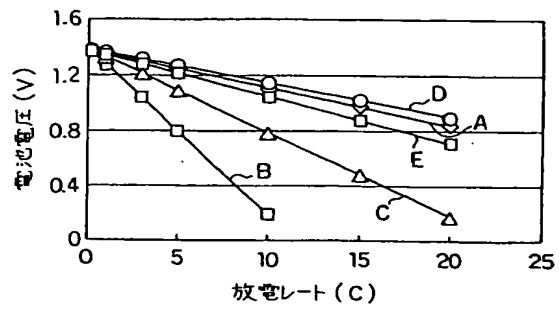
【発明の効果】上記のように本発明は、粒子表面に熱可塑性樹脂を包含した金属メッキ皮膜を有する水酸化ニッケル粉末を用いるので、高エネルギー密度、高出力密度を有し、かつ、安価なニッケル電極を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

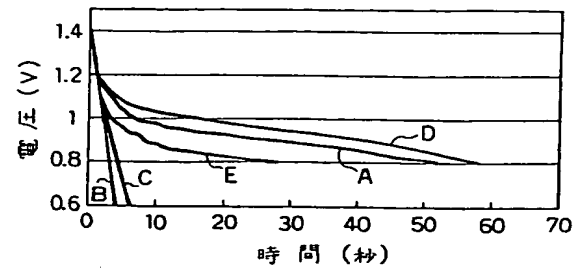
【図1】各種ニッケル電極と水素吸蔵合金電極を組み合わせ、開放型電池の放電レートと電池電圧の関係を示す図である。

【図2】同電池の放電時間と電池電圧の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム (参考) 5H003 AA08 BA05 BB04 BB11 BB14
 BC01 BC05 BD01 BD04
 5H016 AA02 AA05 BB05 CC03 EE01
 EE05 EE09 HH01 HH11